

董蕊, 高斯婷, 周小慧, 等. 基于六堡工艺两个云南茶树品种加工茶叶的香气组分分析 [J]. 食品工业科技, 2024, 45(12): 254–264. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023080118

DONG Rui, GAO Siting, ZHOU Xiaohui, et al. Analysis of Aroma Components of Tea Processed from Two Yunnan Tea Plant Species Based on Liu Bao Craft[J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(12): 254–264. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023080118

· 分析检测 ·

基于六堡工艺两个云南茶树品种加工茶叶的香气组分分析

董蕊¹, 高斯婷², 周小慧¹, 郑茂新¹, 张丽君¹, 杨雪怡¹, 肖雪¹, 李亚莉¹, 周红杰^{1,*}

(1. 云南农业大学茶学院, 云南昆明 650000;

2. 广西南亚热带农业科学研究所, 广西南宁 530007)

摘要: 为揭示云南两个品种基于六堡茶工艺加工后的茶叶的香气成分, 探讨较为合适制作六堡茶的茶树品种, 采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术 (Headspace Solid-Phase Micro Extraction and Gas Chromatography Mass Spectrometry, HS-SPME-GC/MS), 结合相对香气活度值 (Relative Odor Activity Value, ROAV) 法分析云南两个品种茶叶渥堆发酵的挥发性成分。结果表明, 共检测出 152 种挥发性成分, 以醇类、酯类挥发性成分种类为主, 以芳樟醇、月桂烯醇、壬醛、二氢猕猴桃内酯、亚麻酸甲酯和棕榈酸甲酯相对含量较高。ROAV 贡献值分析结果显示: 两个品种加工过程中主要香气贡献挥发性成分有 19 种, 两个样品显著 ($P < 0.05$) 贡献的香气化合物包括苯甲醇、癸醛、壬醛、 α -紫罗酮、1-辛烯-3-醇、雪松醇、芳樟醇、反式-芳樟醇氧化物 (呋喃型)。壬醛、癸醛、 β -紫罗兰酮等 3 种挥发性有机化合物对云抗 10 号 (Y6) 陈香的形成具有较大贡献, α -雪松醇、长叶蒎烯、 β -柏木烯、右旋萜二烯、 α -紫罗酮等 5 种挥发性有机化合物对黑龙潭群体种 (H6) 陈香透参香的形成具有较大贡献。本研究从香气成分的角度明确了云抗 10 号、黑龙潭群体种均适合作为六堡茶原料, 其中黑龙潭群体种在感官审评、关键香气成分种类和含量都高于云抗 10 号, 因此黑龙潭群体种相较于云抗 10 号更适合做六堡茶。

关键词: 六堡工艺, 茶树品种, 品质, 香气成分, 相对香气活度值

中图分类号: TS272.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2024)12-0254-11

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2023080118



本文网刊:

Analysis of Aroma Components of Tea Processed from Two Yunnan Tea Plant Species Based on Liu Bao Craft

DONG Rui¹, GAO Siting², ZHOU Xiaohui¹, ZHENG Maoxin¹, ZHANG Lijun¹, YANG Xueyi¹,
XIAO Xue¹, LI Yali¹, ZHOU Hongjie^{1,*}

(1. College of Tea, Yunnan Agricultural University, Kunming 650000, China;

2. Guangxi Institute of South Subtropical Agricultural Science, Nanning 530007, China)

Abstract: In order to reveal the aroma compositions of two varieties of Yunnan teas processed based on the Liu Bao tea craft and to explore the more suitable varieties of tea plants for making Liu Bao tea, headspace solid-phase micro extraction and gas chromatography mass spectrometry (HS-SPME-GC/MS) was used to analyze the aroma compositions of two varieties of Yunnan teas by combining the relative odor activity value (ROAV) method with the relative odor activity value (ROAV) method. Headspace solid-phase micro extraction and gas chromatography mass spectrometry (HS-SPME-GC/MS) was used to analyze the volatile constituents of the two varieties of tea from Yunnan by using the relative aroma activity value (ROAV) method. The results showed that a total of 152 volatile components were detected, with alcohols and esters as the main volatile components, and linalool, lauryl alcohol, nonanal, dihydrokiwifruit lactone, methyl linolenate and

收稿日期: 2023-08-15

基金项目: 云岭产业技术领军人才项目 (发改委 [2014]1782)。

作者简介: 董蕊 (1998-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 制茶工程与质量控制, E-mail: 1720678821@qq.com。

* 通信作者: 周红杰 (1962-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 茶叶加工与品质鉴定, E-mail: 1051195348@qq.com。

methyl palmitate as the main volatile components, and the results of ROAV showed that there were 19 main aroma-contributing volatile components during the processing of the two varieties, and the aroma compounds that were significantly ($P<0.05$) contributed by the two samples included benzene, methanol, decanal, α -ionone, 1-octen-3-ol, cedrol, linalool and (E)-linalool oxide (furanoid) which were the most important volatile components in the two varieties of tea. The nonanal, decanal, β -ionone three volatile organic compounds had a significant contribution to the formation of aged fragrance in Yunkang 10 (Y6), and 5 volatile organic compounds including α -cedrol, longleaf pinene, β -cedrene, D-limonene and α -ionone contributed to the formation of the aged aroma with ginseng fragrance of Heilongtang population (H6). In this study, from the perspective of aroma composition, it was clearly established that both Yunkang 10 and Heilongtang population are suitable as raw materials of Liu Bao tea, in which Heilongtang population is higher than Yunkang 10 in sensory review, key aroma components and content, so Heilongtang population is more suitable for making Liu Bao tea compared with Yunkang 10.

Key words: Liu Bao craft; tea cultivar; quality; aroma composition; relative aroma activity value

六堡茶是广西历史悠久的名茶^[1],六堡茶因其独特的槟榔香味以及“红、浓、陈、醇”品质特征,而被评为中国 24 个名茶之一。因产品加工工艺和执行标准的不同,六堡茶加工工艺主要分为传统工艺和现代工艺两大类,现主要以现代工艺加工为主^[2]。

目前六堡茶梧州本地原料供给能力仍然有限,加工六堡茶的原料来源除现有少量六堡茶原料外,大多利用云南大叶种^[3]、广西茶树品种‘凌云白毫茶’^[4]的原料,以及购进云南、湖南及越南的烘青毛茶进行加工。叶靖平等^[5]首次用凌云白毫茶品种研制“广西六堡茶”,其新产品品质达到国内同类产品优质水平。因此为加快良种茶苗选育繁育,应该引进云南大叶种等适制六堡茶良种,加大六堡茶原种的提纯复壮力度。目前,大多研究都围绕广西当地烘青原料的品种适制性展开。鲜少有关于云南烘青的品种适制性研究,特别是云南地区主栽的不同茶树品种对六堡茶品质的影响还未见报道。

不同原料、产地以及加工工艺等因素会影响六堡茶形成“红、浓、陈、醇”的风味品质特征,其品质形成与现代六堡工艺中渥堆过程密切相关^[6]。采用现代工艺六堡茶独特的冷水发酵技术,在微生物、酶和湿热的作用下,促使茶叶生成新风味化合物,以达到六堡茶汤色红浓、味醇厚、陈香显等特点^[7]。香气是决定茶叶风味品质的关键因素之一,茶叶香气是多种挥发性成分的混合物^[8]。六堡茶多为陈香,香气成分以醛类和酮类为主^[9]。研究发现,六堡茶不仅有陈香,还有松烟和槟榔香^[10],与陈香相关的香气成分为甲氧基苯类,而槟榔香的特征香气成分主要为雪松醇、 β -芳樟醇、水杨酸甲酯、 α -雪松烯、 β -雪松烯和氧化芳樟醇^[11]。不同香气组成、各类化合物总量差异形成六堡茶独特香气特征,目前关于六堡茶香气的研究集中在加工工艺以及陈化年份等,然而关于六堡茶品种香气相关研究报道较少。本文将云南两个茶树品种烘青为原料,按六堡茶的加工工艺制备样品,采用感官审评结合顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术(HS-SPME-GC-MS)分析云抗 10 号、黑龙潭群体种制成茶样品的感官特征、香气成分及相对含量差异,对云南茶叶品种资源综合利用具有较

高的实用价值,从而为六堡茶提质增效、产业化生产提供优质原料。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

云抗 10 号云南大叶种、黑龙潭群体种一芽二叶鲜叶 于 2022 年 7 月在大理南涧鑫凤凰生态茶厂制作,每个品种采摘鲜叶 50~70 kg 按照六堡工艺加工方式制成,具体茶样分组及编号见表 1。

表 1 茶样分组与编号
Table 1 Grouping and numbering of tea samples

样品编号	样品信息	样品编号	样品信息
YR	云抗10号烘青毛茶	HR	黑龙潭群体种烘青毛茶
Y2	第二翻阶段样	H1	第二翻阶段样
Y4	第四翻阶段样	H2	第四翻阶段样
Y6	云抗10号出堆样	H3	黑龙潭群体种出堆样

Agilent 7890-5975C 型气相色谱质谱联用仪、HP-5MS 毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μ m) 美国安捷伦公司; SPME 手持萃取柄、65 μ m PD-MS/DVB 萃取头 Supelco 公司; MS105DU 型数显电子天平 梅特勒托利多仪器(上海)有限公司; DGG-9620A 型电热恒温鼓风干燥箱 上海齐欣科学仪器有限公司; GT10-2 型高速台式离心机 北京时代北利离心机有限公司; Master S15 型纯水仪 上海和泰仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 茶样制作 基于六堡茶冷水渥堆发酵工艺^[12],将茶样放入竹筐中进行发酵,控制其温湿度等发酵条件,平均每 5 d 一次总共翻堆 5 次,并用五点采样法从茶堆的表层、中层及下层分别取等量茶样,充分混匀,翻堆第 5 次 5 d 后出堆干燥后汽蒸晾干保存。

1.2.2 感官评审方法 由 3 名 20~60 岁且有 5~30 年茶叶审评经验的专业评茶员根据 GB/T 23776-2018《茶叶感官审评方法》^[13]以及 GB/T 32719.4-2016《黑茶第 4 部分: 六堡茶》^[14]对茶样进行感官审评。其评茶操作流程为: 取样→评外形(条索、色泽)→称样(3 g)→注水(150 mL)→浸泡(2 min/5min)→沥

汤→看汤色→嗅香气→尝滋味→评叶底。

1.2.3 样品提取流程 从-80 ℃冰箱中取出样品进行液氮研磨,涡旋混合均匀,每个样本称取约 1 g(液体 1 mL)于顶空瓶中。分别加入饱和 NaCl 溶液 6 mL 和 10 μL 浓度为 100 mg/mL 的内标溶液。全自动顶空固相微萃取 HS-SPME 进行样本萃取,以供 GC-MS 分析。

1.2.4 HS-SPME 萃取条件 在 100 ℃恒温条件下,振荡 5 min,120 μm DVB/CAR/PDMS 萃取头插入样品顶空瓶,根据以往实验经验顶空萃取 15 min,香气成分可以有效达到平衡,萃取完成后萃取头于 250 ℃下解析 5 min,然后进行 GC-MS 分离鉴定。采样前萃取头在 Fiber Conditioning Station 中加热老化 5 min。

1.2.5 色谱条件 DB-5MS 毛细管柱,载气为高纯氮气(纯度不小于 99.999%),恒流流速 1.0 mL/min,进样口温度 250 ℃,不分流进样,溶剂延迟 3.5 min。程序升温:40℃保持 3.5 min,以 10 ℃/min 升至 100 ℃,再以 7 ℃/min 升至 180 ℃,最后以 25 ℃/min 升至 280 ℃,保持 5 min。

1.2.6 质谱条件 电子轰击离子源(EI),离子源温度 230 ℃,四级杆温度 150 ℃,质谱接口温度 280 ℃,电子能量 70 eV,扫描方式为全扫描模式(SCAN),质量扫描范围: m/z 50~500 amu。

1.2.7 定性及定量方法 根据气相色谱/质谱联用(GC-MS)分析得到香气成分的总离子色谱图,茶叶各香气组分质谱数据输入计算机库进行检索匹配,对基峰、可信度和相对峰度等方面进行分析。同时结合相对保留时间,查阅茶叶香气文献资料及数据,对样品挥发性成分进行定性,并用峰面积归一化法分析各香气组分相对含量。

1.2.8 ROAV 计算方法

$$ROAV = \frac{C\%_A}{C\%_{\text{stan}}} \times \frac{T_{\text{stan}}}{T_A}$$

式中: $C\%_A$ 表示任意挥发性组分的相对含量(%); $C\%_{\text{stan}}$ 表示最大香气贡献组分的相对含量(%); T_A 表示任一挥发性组分阈值; T_{stan} 表示最大香气贡献组分阈值^[15]。

1.3 数据处理

采用 Excel 2018 软件对实验数据统计分析与制图。

2 结果与分析

2.1 感官审评

根据 1.2.2 方法对两个品种 Y 组、H 组的烘青原料、第二至第四翻的阶段样以及出堆样进行感官审评,结果如表 2 所示,两个品种发酵阶段的香气特征存在明显差异: YR 具有嫩香带花香的品质特点, Y2 具有蜜香较纯、乳香, Y4 具有乳香透窖香, Y6 具有陈香; HR 具有香气有高火味, H2 具有浓郁参香,

H4 具有陈香透参香, H6 具有陈香透参香的品质特点。

表 2 两个品种发酵阶段的感官审评结果

Table 2 Results of sensory evaluation in fermentation stage of two varieties

样品	香气	
	评语	评分(分)
YR	嫩香,带花香,栗香,浓郁	90
Y2	蜜香较纯,乳香	87.5
Y4	浓郁,乳中透醇,透窖香	86.5
Y6	陈香	88
HR	浓郁,高火	82
H2	参香浓郁	86
H4	陈香透参香	88
H6	陈香透参香	89.5

2.2 两个品种在渥堆发酵过程中挥发性成分分析

基于 HS-SPME-GC-MS 技术在 8 个样品中共分离鉴定出 153 种挥发性成分,包括醇类 46 种、酯类 11 种、酮类 15 种、醛类 24 种、碳氢化合物 38 种、杂环化合物 16 种及其他化合物 3 种,各样品的香气数量较多的物质种类为醇类、碳氢化合物类、醛类、杂环化合物和酮类。在渥堆发酵过程中,挥发性成分结构发生变化,两个品种发酵的成品茶的香气物质占总香气物质的比例也存在一定差异,8 个样品中各类香气物质占比为:醇类占比 29.46%,醛类占比 7.19%,酮类占比 6.15%,酯类占比 24.60%,碳氢化合物占比 18.02%,杂环化合物占比 14.01%,其他类占比 0.57%。样品 H4、H2、Y2 的香气中为酯类化合物占比最高;样品 YR、HR、H2 的香气中为醇类化合物占比最高;样品 YR、HR、H4、H6 的香气中为碳氢化合物类占比最高;样品 Y4、Y6、HR 的香气中为杂环化合物占比最高。鉴定的两个品种渥堆发酵的具体香气成分见表 3 和表 4。

统计分析各类香气成分结果如表 3 所示,云抗 10 号在加工过程中共有 221 种香气物质,起主要贡献作用的香气组分以醇类、酯类、醛类为主,其中醇类化合物相对总含量达 65.89%,醇类物质中含量较高的有芳樟醇、二氢芳樟醇、月桂烯醇、香叶醇、 α -松油醇等,随着翻堆次数的增加,芳樟醇和香叶醇呈波浪式降低趋势,在出堆样 Y6 含量最低为 1.78%、0.18%,与原料 YR 相比降低 10.5%;松油醇含量呈波浪式增加趋势,在 Y6 含量最高为 5.38%,与原料相比增加了 7.82 倍。酯类化合物相对总含量达 45.87%,酯类物质中含量较高的有棕榈酸甲酯、亚麻酸甲酯、亚油酸甲酯、二氢猕猴桃内酯等,棕榈酸甲酯含量最高在 Y2 阶段为 12.82%,与原料相比增加了 12.47%;二氢猕猴桃内酯含量呈波浪式增加趋势,在出堆样 Y6 含量最高为 3.32%,与原料相比增加了 1.65 倍。醛类化合物相对总含量达 19.62%,醛类中含量较高的有壬醛、癸醛、肉豆蔻醛等,壬醛、癸醛

表 3 挥发性成分及相对含量
Table 3 Volatile components and relative contents

序号	化合物	保留时间(min)	云抗10号(%)				黑龙潭群体种(%)			
			YR	Y2	Y4	Y6	HR	H2	H4	H6
	醇类									
1	正戊醇	3.22	2.61	—	—	—	0.64	—	—	—
2	正己醇	3.833	—	0.09	0.08	—	—	—	0.10	—
3	2-丙基-1-戊醇	6.285	—	—	—	—	—	0.11	—	—
4	1,7-辛二烯-3-醇	6.289	—	—	—	—	—	—	—	0.15
5	蘑菇醇	6.417	—	0.19	0.16	0.37	1.40	0.31	0.31	0.36
6	2-乙基己醇	7.651	—	0.21	0.31	0.15	—	0.29	0.11	0.17
7	苯甲醇	7.763	—	0.28	0.17	0.06	—	0.28	0.12	—
8	月桂烯醇	8.632	—	0.61	1.54	5.38	—	0.56	0.76	5.37
9	反式-2-辛烯-1-醇	8.689	—	—	0.20	0.07	—	0.20	0.20	0.04
10	反-2-十一烯醇	8.697	—	0.14	—	—	—	—	—	—
11	芳樟醇	9.661	12.28	4.82	5.02	1.78	11.36	6.46	3.27	3.22
12	1,8-辛二醇	9.814	—	2.55	—	—	—	3.33	—	—
13	2,6-二甲基环己醇	9.95	—	—	0.13	—	—	—	0.15	0.42
14	苯乙醇	10.003	—	0.56	—	—	—	0.57	—	—
15	1-苯基-2-丙醇	10.66	—	—	0.07	—	—	—	—	—
16	1-壬醇	11.997	—	0.35	0.55	0.43	—	0.06	0.51	0.40
17	4-萜烯醇	12.315	—	—	—	—	1.09	—	0.09	0.32
18	2,6-二甲基-3,7-辛二烯)-2,6-二醇	12.57	—	0.09	—	0.08	—	—	—	0.45
19	α -松油醇	12.815	—	—	0.68	0.26	2.07	—	0.51	0.45
20	松油醇	12.821	2.19	1.66	—	—	—	2.15	—	—
21	异胡薄荷醇	13.888	—	—	—	—	—	0.29	—	—
22	香叶醇	14.863	2.15	1.29	0.41	0.18	1.95	1.52	0.43	0.22
23	2-丙基-1-庚醇	15.928	—	—	—	—	—	—	—	0.26
24	熏衣草醇	18.02	—	—	—	—	—	—	0.08	—
25	香叶基芳樟醇	18.021	—	0.14	—	—	—	—	—	0.24
26	4-乙基环己醇	19.69	—	—	—	—	0.23	—	—	—
27	二氢香芹醇	21.954	—	0.34	—	—	—	—	—	—
28	1-辛醇	25.731	0.53	—	—	0.70	—	—	—	—
29	2-辛基-1-癸醇	26.811	—	—	—	—	—	0.58	—	—
30	反式-橙花叔醇	27.747	—	—	—	—	0.26	0.25	—	—
31	2-乙基-1-十二醇	28.233	—	—	—	0.07	—	—	—	—
32	二氢芳樟醇	28.539	4.84	—	—	—	5.90	—	—	—
33	反-橙花叔醇	29.816	—	—	—	—	0.26	0.25	—	—
34	肉豆蔻醇	31.727	—	—	—	0.33	—	—	—	—
35	雪松醇	31.959	—	0.42	0.47	1.08	—	0.43	0.59	1.60
36	A-毕橙茄醇	34.614	—	0.59	0.68	1.11	—	0.27	0.19	0.38
37	己基癸醇	35.893	0.63	0.20	0.45	—	—	0.32	0.15	0.10
38	三叔丁基甲醇	38.889	—	—	—	—	0.54	—	—	—
39	橙花醇	42.122	—	0.25	—	—	0.42	—	—	—
40	十九醇	46.567	—	—	—	—	—	—	—	0.45
41	1-十七烷醇	46.674	—	—	0.83	—	—	—	—	—
42	1-十六烷醇	46.687	—	0.10	—	—	—	0.17	0.39	—
43	2-己基癸醇	48.218	0.63	0.20	0.45	—	—	0.32	0.15	0.10
44	2-己基-1-癸醇	48.371	—	—	—	—	—	—	0.10	—
45	2-丁基辛醇	50.238	0.18	0.37	—	—	0.25	—	—	—
46	植物醇	56.599	—	—	—	0.16	—	0.24	0.44	0.64
	醛类									
1	己醛	2.598	—	0.08	—	0.13	—	0.09	—	0.13
2	庚醛	4.58	—	0.08	—	0.15	—	0.09	—	0.10
3	(E)-2-庚烯醛	5.873	—	—	—	—	—	—	—	0.06
4	正辛醛	7.004	—	0.11	0.13	0.21	0.42	0.17	0.13	0.15

续表 3

序号	化合物	保留时间(min)	云抗10号(%)				黑龙江群体种(%)			
			YR	Y2	Y4	Y6	HR	H2	H4	H6
5	苯乙醛	8.026	—	0.11	0.17	0.15	—	0.08	0.10	0.08
6	壬醛	9.82	2.35	—	3.54	2.39	—	—	—	2.02
7	羟基香茅醛	12.483	—	—	—	—	—	—	0.10	0.24
8	癸醛	13.223	0.90	1.08	2.77	1.68	0.91	1.51	1.35	1.44
9	β -环柠檬醛	13.681	—	—	—	—	0.39	—	—	1.60
10	B-环高柠檬醛	15.038	—	—	0.11	—	—	0.12	0.09	0.10
11	反式-2-癸烯醛	15.307	—	0.08	0.12	0.37	—	0.12	0.15	0.25
12	十一醛	15.708	—	—	0.22	—	—	—	—	—
13	2-十一烯醛	19.746	—	—	—	—	—	—	—	0.15
14	铃兰醛	27.77	—	0.14	—	0.52	—	—	—	—
15	十三醛	29.367	—	0.26	—	0.69	—	—	—	—
16	2-十三(碳)烯醛	31.333	—	—	—	—	—	—	0.08	—
17	顺-7-十四烯醛	35.025	—	—	0.33	—	—	—	—	—
18	正十五碳醛	36.197	—	0.18	—	—	—	—	—	0.15
19	环柠檬醛	40.94	—	—	—	—	0.39	—	—	1.60
20	十五醛	41.591	—	0.18	—	—	—	—	—	0.15
21	十三醛	41.623	—	0.26	—	0.69	—	—	—	—
22	肉豆蔻醛	41.63	—	—	—	0.77	—	0.11	0.17	—
23	十六醛	44.715	—	—	—	—	—	—	0.18	—
24	己醛	2.598	—	0.08	—	0.13	—	0.09	—	0.13
酮类										
1	2,2,6-三甲基环己酮	7.83	—	0.05	0.10	0.10	—	0.05	0.07	0.07
2	异佛尔酮	8.472	—	—	—	—	—	—	0.14	—
3	B-异佛尔酮	11.022	—	—	—	0.35	—	—	—	—
4	2,2,6-三甲基-1,4-环己二酮	11.823	—	—	—	—	—	—	0.04	0.06
5	二正戊基酮	14.408	—	—	—	—	—	—	0.30	0.17
6	甲基壬基甲酮	16.551	—	0.73	1.03	1.09	—	0.66	0.59	0.87
7	α -紫罗酮	22.484	—	0.29	0.47	0.56	0.21	0.49	0.45	0.75
8	4-(2,6,6-三甲基-1,3-环己二烯-1-基)-3-丁烯-2-酮	22.715	—	—	—	0.26	—	—	—	1.13
9	6,10-二甲基-5,9-十一双烯-2-酮	23.842	—	1.52	—	—	0.81	1.69	1.89	2.21
10	β -紫罗兰酮	25.35	0.66	1.45	2.21	2.82	0.51	1.85	1.86	—
11	二环己基甲酮	26.988	—	—	—	1.61	—	—	—	1.48
12	十七烷酮	44.866	—	—	—	1.13	—	—	—	—
13	植酮	44.873	—	0.39	0.40	—	—	0.54	0.86	2.28
14	茉莉酮	50.833	—	—	—	—	0.72	—	—	—
15	香叶基丙酮	53.309	1.94	—	3.08	2.44	—	—	—	—
酯类										
1	辛酸甲酯	10.397	—	—	1.55	—	—	0.22	0.32	—
2	水杨酸甲酯	12.702	—	0.24	—	—	1.00	1.02	—	—
3	二氢猕猴桃内酯	27.521	—	1.25	1.52	3.32	—	1.01	1.44	3.40
4	月桂酸甲酯	27.949	—	0.17	—	—	—	0.18	0.36	—
5	邻苯二甲酸二乙酯	31.029	—	0.22	—	—	—	—	—	—
6	二氢茉莉酮酸甲酯	34.433	0.74	0.48	0.14	0.35	0.90	0.18	—	—
7	肉豆蔻酸甲酯	38.783	—	0.76	0.21	—	—	0.50	1.18	—
8	茶香螺烷	46.419	0.26	—	—	—	0.27	—	—	—
9	棕榈酸甲酯	48.586	0.35	12.82	6.54	0.77	0.26	12.27	15.13	1.71
10	亚油酸甲酯	55.65	—	6.12	2.75	—	—	6.19	7.06	0.48
11	亚麻酸甲酯	55.916	0.26	8.41	4.36	0.80	—	9.72	9.94	0.96
碳氢化合物										
1	1-氯戊烷	3.071	0.36	—	—	—	—	—	—	—
2	正丙苯	5.805	—	0.07	—	0.09	—	0.06	—	0.11
3	均三甲苯	6.16	—	0.05	0.08	0.07	—	0.10	0.19	0.06
4	1,2,3-三甲苯	6.19	—	—	0.16	0.23	—	—	—	0.29

续表 3

序号	化合物	保留时间(min)	云抗10号(%)				黑龙潭群体种(%)			
			YR	Y2	Y4	Y6	HR	H2	H4	H6
5	1,2,4-三甲苯	6.403	—	—	—	—	—	—	—	0.20
6	右旋萘二烯	7.723	1.88	0.07	—	0.05	4.57	0.09	0.04	0.08
7	P-伞花烃	9.214	—	—	—	—	—	—	—	0.14
8	均四甲苯	10.265	—	—	0.31	0.09	—	—	0.05	0.10
9	5-乙基间二甲苯	10.277	—	—	—	0.32	—	0.31	0.23	0.39
10	1,2,4,5-四甲苯	11.264	—	—	0.31	0.09	—	—	0.05	0.10
11	萘	12.408	0.24	0.33	0.31	0.55	0.41	0.33	0.70	
12	正十二烷	13.081	1.76	0.30	0.39	0.47	—	0.48	0.32	0.54
13	4-羟基苯乙烯	13.553	—	0.96	0.74	—	—	0.72	0.82	—
14	(R)-氧化柠檬烯	13.673	—	—	—	1.77	—	—	—	—
15	正十三烷	17.008	3.14	0.58	0.77	0.75	0.93	0.85	0.66	0.92
16	月桂烯	17.965	0.75	—	—	—	2.11	—	—	—
17	γ -松油烯	18.95	—	—	—	—	0.30	—	—	—
18	长叶蒎烯	20.6	—	2.34	—	—	1.03	—	3.68	4.64
19	β -柏木烯	20.845	—	0.22	—	—	—	0.21	0.27	0.47
20	1,5-二甲基萘	21.5	—	—	—	—	—	0.11	—	—
21	十四烷	21.655	—	—	—	—	—	1.54	1.20	1.69
22	α -蒎烯	22.078	—	—	—	—	1.70	—	—	—
23	2,3-二甲基萘	22.138	—	0.21	—	0.30	—	0.22	0.18	0.23
24	β -石竹烯	22.344	—	—	—	—	—	0.42	0.31	0.39
25	(E)-B-罗勒烯	22.985	0.77	—	—	—	2.66	—	—	—
26	罗勒烯	23.091	1.03	—	—	—	—	—	—	—
27	异长叶烯	24.573	—	—	—	—	—	—	—	0.10
28	Δ -杜松烯	25.855	0.41	—	—	—	—	—	—	0.42
29	罗汉柏烯	26.503	—	—	—	—	—	—	—	0.21
30	十五烷	29.146	0.25	—	—	—	0.37	0.08	—	—
31	植烷	30.214	0.42	0.19	0.54	—	—	0.94	0.22	—
32	正十六烷	32.189	3.75	1.18	1.35	1.85	0.70	1.13	1.03	1.13
33	十七烯	36.216	—	—	—	—	—	—	0.09	—
34	3-甲基十七烷	41.357	0.40	0.38	0.19	0.35	—	0.40	0.38	0.31
35	正十八烷	42.922	—	—	—	—	—	0.18	0.19	0.18
36	新植二烯	44.7	—	—	—	—	—	0.19	—	0.34
37	1-甲基萘	46.71	0.51	—	—	—	0.22	—	—	—
38	溴十二烷	50.251	0.10	—	0.38	0.50	—	—	—	—
	杂环化合物									
1	2,5-二甲基吡嗪	4.764	—	—	0.26	—	—	0.09	0.23	—
2	2,6-二甲基吡嗪	4.812	—	—	0.17	0.19	—	—	—	0.35
3	2-戊基呋喃	6.706	—	0.19	—	0.25	—	—	—	—
4	2-乙基-6-甲基吡嗪	6.84	—	—	—	—	—	—	0.06	0.07
5	2-乙基-3-甲基吡嗪	6.863	—	—	—	—	—	0.11	—	—
6	2,3,5-三甲基吡嗪	6.93	—	—	0.23	0.08	—	0.25	0.24	0.21
7	茶吡咯	8.145	1.75	—	—	—	11.87	0.15	0.08	0.09
8	2-乙酰基吡咯	8.484	—	—	—	—	0.92	0.18	—	—
9	顺-芳樟醇氧化物	8.816	—	—	1.44	0.83	—	—	1.05	0.43
10	反- α 反- α , α -5-三甲基-5-烯基四氢化-2-呋喃甲醇	8.833	0.86	2.88	1.72	0.31	1.88	2.08	—	0.75
11	2-乙基-3,5-二甲基吡嗪	8.94	—	—	—	—	—	0.05	0.16	0.21
12	2,2,6-三甲基-6-乙烯基四氢-2H-呋喃-3-醇	12.087	—	—	—	—	—	—	1.59	—
13	5,6,7,8-四氢喹啉	12.702	—	—	—	—	—	—	0.35	—
14	苯并噻唑	13.82	—	—	0.40	0.17	—	0.09	—	—
15	咖啡因	43.822	0.63	3.63	7.17	6.46	1.58	—	3.16	6.16
16	吡啶	46.045	0.46	—	—	0.20	2.48	—	—	0.11
	其他									
1	苯酚	6.346	—	—	—	—	—	0.18	0.15	—

续表 3

序号	化合物	保留时间(min)	云抗10号(%)				黑龙潭群体种(%)			
			YR	Y2	Y4	Y6	HR	H2	H4	H6
2	4-氨基-2,6-二甲基-苯酚	36.18	—	—	—	—	2.10	—	—	—
3	3,5-二叔丁基苯酚	55.73	0.17	—	—	—	—	—	—	—

注: Y、H 分别表示茶树品种云抗10号、黑龙潭群体种; R、2、4、6 分别代表烘青原料、第二翻、第四翻、出堆样; “—”表示未检出该物质。

表 4 两个品种在发酵阶段样的挥发性成分种类数及其含量

Table 4 Numbers of volatile components and their contents in the samples of two varieties at the fermentation stage

类别	项目	YR	Y2	Y4	Y6	HR	H2	H4	H6
醇类	种类(种)	9	22	17	16	13	22	20	20
	含量(%)	26.05	15.44	12.19	12.21	26.38	18.95	8.65	15.33
醛类	种类(种)	2	11	8	11	4	8	9	15
	含量(%)	3.25	2.17	7.09	7.11	1.69	1.86	2.13	7.69
酮类	种类(种)	2	6	6	9	4	6	9	9
	含量(%)	2.60	1.84	5.68	8.00	1.23	2.39	2.72	3.76
酯类	种类(种)	4	9	7	4	4	9	7	4
	含量(%)	1.60	28.59	14.01	1.92	1.44	28.85	33.32	3.15
碳氢化合物	种类(种)	15	13	12	15	11	19	19	23
	含量(%)	15.77	6.87	5.55	7.50	15.01	8.35	10.61	13.04
杂环化合物	种类(种)	4	3	7	8	5	8	9	9
	含量(%)	3.70	6.51	10.73	7.97	18.72	2.56	6.39	7.74
其它	种类(种)	1	0	0	0	1	1	1	0
	含量(%)	0.17	0.00	0.00	0.00	2.10	0.18	0.15	0.00
共计	种类(种)	37	64	57	63	42	73	74	80
	含量(%)	53.14	61.42	55.25	44.71	66.57	63.14	63.97	50.71

含量呈增加趋势,在 Y4 含量最高为 3.54%、2.77%,与原料相比增加了 2.08 倍。黑龙潭群体种在加工过程中共有 269 种香气物质,起主要贡献作用的香气组分以醇类、酯类、碳氢化合物类为主,其中醇类化合物相对总含量达 69.31%,醇类物质中含量较高的有芳樟醇、二氢芳樟醇、香叶醇、 α -松油醇、蘑菇醇、雪松醇等,随着翻堆次数的增加,芳樟醇、香叶醇、 α -松油醇、蘑菇醇呈降低趋势,在出堆样 H6 含量最低为 3.22%、0.22%、0.45%、0.36%,与原料 HR 相比降低 8.14%、1.73%、1.62%、1.04%;雪松醇含量呈波浪式增加趋势,在 H6 含量最高为 1.60%,与最低含量 H2 相比增加了 2.72 倍。酯类化合物相对总含量达 66.49%,酯类物质中含量较高的有棕榈酸甲酯、亚麻酸甲酯、亚油酸甲酯、二氢猕猴桃内酯、肉豆蔻酸甲酯等,其中棕榈酸甲酯、亚麻酸甲酯、亚油酸甲酯、肉豆蔻酸甲酯含量呈骤增骤降趋势,在 H4 含量最高为 15.13%、9.94%、7.06%、1.18%,与出堆样 H6 相比减少了 13.42%、8.98%、6.58%、1.18%;二氢猕猴桃内酯含量呈波浪式增加趋势,出堆样 H6 含量最高为 3.40%,与最低含量 H2 相比增加了 2.36 倍。碳氢化合物类相对总含量达 47.29%,碳氢化合物类中含量较高的有(+)-柠檬烯、长叶蒎烯、1,5-二甲基萜、(E)-B-罗勒烯、十四烷等,其中长叶蒎烯、十四烷含量呈波浪式增加趋势,Y6 含量最高为 4.64%、1.69%,与原料相比增加了 3.5 倍、0.69 倍。(+) -柠檬烯呈递减趋势,在原料 HR 含量最高为

4.57% 到 H6 含量为 0.08%,月桂烯(2.11%)、(E)-B-罗勒烯(2.66)、 α -蒎烯(1.70%)只在 HR 中被测出,其余阶段均未检出。

本研究所选的茶样是取自云南大叶种烘青渥堆发酵到出堆的阶段样,两个品种在相同工艺条件下其香气组成和比例上具有很大的相似性,两个品种的香气成分均是以醇类物质为主体,出堆样 Y6 和 H6 都具有六堡茶特征香气成分雪松醇;但由于茶树品种的不同对香气成分的组成会产生相应的影响,不同的地域生长环境和不同的产地土壤条件也会使其香气物质呈现出不同的特点^[16]。从表 4 可知,通过对比两个品种在发酵过程中 8 个不同阶段样品,就挥发性香气物质的相对含量来看,两个品种茶样的挥发性香气物质主要以醇类物质为主,其次是酯类、碳氢化合物和杂环化合物。黑龙潭群体种的醇类、酯类、碳氢化合物和杂环化合物的总相对含量高于云抗 10 号,然而云抗 10 号的醛类和酮类化合物的总相对含量却高于黑龙潭群体种。

醇类香气化合物不仅可以使茶叶香气浓郁持久,还能使茶汤滋味醇厚回甘^[17]。醇类成分是六堡茶中重要的挥发性香气化合物组成成分,在茶叶渥堆发酵过程中,在微生物与胞外酶共同作用引起醇类物质被氧化和水解,多形成带花果香、木香的挥发性物质^[18]。本研究分析两个品种从原料到出堆检测出的醇类物质主要包括带典型花香特征的芳樟醇、 α -松油醇、香叶醇以及具有温和木香、陈香的雪松醇。两

个品种茶样中的各种醇类化合物存在着一定差异,两个品种出堆样 Y6 和 H6 中单萜类物质芳樟醇相对含量分别为 1.78%、3.22%,芳樟醇作为 8 个茶样中的共同检出香气物质,是六堡茶的重要芳香化合物。酯类化合物对香气具有一定贡献,本次测出的酯类物质含量较高的有二氢猕猴桃内酯(香豆素香、麝香),其对茶叶的陈香、木香的形成也有一定贡献^[19];带冬青叶香、有药香的水杨酸甲酯^[20]在黑龙潭群体种在 HR、H2 阶段含量较高,但在两个品种的出堆样均未测出。碳氢类化合物在六堡茶中的含量也较为丰富,两个品种茶叶中的碳氢化合物主要为烯烃,如右旋萜二烯(新鲜橙子香气), β -石竹烯(辛香、木香、柑橘香及温和的丁香香气);烷烃几乎不呈现香气(十四烷、十六烷);不饱和烃 β -柏木烯具有木香味,在六堡茶中含量也相对较高^[21]。杂环化合物和其他化合物(酚类、甲基苯类成分)在两个品种的种类数量与含量都较高,其中茶吡咯在原料 HR 阶段相对含量高达 11.87%;具有强烈木香的顺-芳樟醇氧化物和 2,2,6-三甲基-6-乙基四氢-2H-呋喃-3-醇在两个品种 H4 阶段含量较高(1.05%、1.59%);其他化合物中的苯酚、4-氨基-2,6-二甲基-苯酚仅在黑龙潭群体种测出。醛类、酮类化合物在两个品种的种类数量与含量都较低,其通常具有清香和花果香气味,两个品种醛类物质含量较高的有壬醛(脂肪、柑橘类气味)、癸醛(油脂味)、正辛醛等;其中 β -环柠檬醛在黑龙潭群体种 H6 阶段含量最高为 1.6%,但在云抗 10 号各阶段都未测出。两个品种酮类物质含量较高的有香叶基丙酮、 β -紫罗兰酮、甲基壬基甲酮、 α -紫罗兰酮、6,10-二甲基-5,9-十一双烯-2-酮,上述化合物均呈

花果香^[22];其中香叶基丙酮在云抗 10 号 Y4 阶段含量最高为 3.08%,在黑龙潭群体种各阶段均未测出。总之,这些物质间的相互作用使得两个品种茶叶呈现出丰富多样的香型,对茶叶的整体风味具有重大的影响。

2.3 两个品种出堆样的香气成分 ROAV 值及评价

根据各样品挥发性成分质量浓度,进一步计算 ROAV 值分析(表 5),共计算出 19 种物质的 ROAV 值。ROAV ≥ 1 的挥发性成分通常被认为是样品的关键香气成分,对样品的整体香气有贡献。ROAV 值 ≥ 1 的 Y6 有 9 种、H6 有 10 种,其中两组样品中 ROAV 值均大于 1 的有:苯甲醇、癸醛、壬醛、 α -紫罗酮、1-辛烯-3-醇、(+)-雪松醇、芳樟醇、反式芳樟醇氧化物(呋喃型)。

当 ROAV>10,则对茶叶香气形成有显著影响。进一步筛选发现,Y6 中较高 ROAV 值的香气活性成分 6 种,呈花香的有癸醛(10.70)、壬醛(82.26)、芳樟醇(19.42);呈木香的有 α -紫罗酮(27.56)、雪松醇(27.46)。H6 中较高 ROAV 值的香气活性成分 6 种,呈酯香的苯甲醇(15.79),呈花香的癸醛(11.71)、壬醛(44.87)、芳樟醇(28.25);呈木香的有 α -紫罗酮(58.24)、蘑菇醇(15.89)、雪松醇(49.01)。壬醛在本研究中具有较高的 ROAV(44.87~82.26),壬醛表现出脂肪,甜橙及花香的气味特征,是两个品种出堆样 Y6、H6 ROAV 最大香气成分,其在云抗 10 号 Y6 的香气贡献作用大于黑龙潭群体种 H6,同时也被认为是六堡茶木香以及药草香的贡献成分^[23];雪松醇带有淡雪松木香、陈香的香气成分,是六堡茶中

表 5 两个品种出堆样的挥发性成分香气贡献度

Table 5 Aroma contribution of volatile components of both varieties out of the pile samples

序号	名称	气味阈值(μg/L)	ROAV		香气描述 ^[26]
			Y6	H6	
1	苯乙醛	4	<1	1.71	清香、风信子香
2	苯甲醇	0.4	9.71	15.79	脂香
3	庚醛	10	<1	<1	青草气
4	癸醛	6	10.70	11.71	花果香、甜香
5	棕榈酸甲酯	1000	<1	<1	脂肪、蜡气息
6	壬醛	1	82.26	44.87	玫瑰花香、柑橘果香
7	α -紫罗酮	0.4	27.56	58.24	紫罗兰花香、木香
8	蘑菇醇	1	3.62	15.89	蘑菇香
9	雪松醇	0.5	27.46	49.01	木香、陈香
10	亚油酸甲酯	450	<1	<1	油脂气息
11	芳樟醇	0.0015	19.42	28.25	花香、甜果香
12	二氢猕猴桃内酯	500	<1	<1	香豆素、木香、果香
13	水杨酸甲酯	40	<1	—	冬青叶气息
14	2-正戊基呋喃	6	<1	—	果香, 青香, 金属类气味
15	α -松油醇	300	<1	<1	甜花香、清香、木香
16	反式芳樟醇氧化物(呋喃型)	6	6.67	2.79	呈芳香的松子香气, 微带甜的柑橘风味
17	氧化芳樟醇I(顺式)	6	5.57	9.10	花香、甜香、木香
18	香叶醇	32	<1	<1	有菠萝香气
19	辛酸甲酯	60	<1	<1	酒、水果、甜橙香气

的主要香气成分^[10],有研究发现 α -雪松醇在参香六堡茶中香气贡献作用大于其他香型六堡茶^[24],所以呈参香的黑龙潭群体种 H6 的香气贡献度大于云抗 10 号 Y6; α -松油醇有甜花香、清香、木香,是六堡茶中重要的醇类挥发性物质,其含量在两个品种发酵过程中逐渐下降; α -紫罗兰酮也具有类似于 β -紫罗兰酮的花香特征,但其木香更为突出,其在黑龙潭群体种香气贡献作用大于云抗 10 号, α -紫罗兰酮对两个品种发酵茶叶的风味有修饰作用。癸醛它具有明显的醛类化合物的气味特征及脂肪、柑橘类气味^[25]。此外,检测的两组样品中的芳樟醇、苯甲醇、氧化芳樟醇 I(顺式)、1-辛烯-3-醇的 ROAV 值,明显高于其它香气成分,是关键风味物质。芳樟醇及 1-辛烯-3-醇均为茶叶中常见的重要挥发性成分,芳樟醇表现为甜香、花香及橙子气味。

3 讨论与结论

实验以云南两个品种(云抗 10 号、黑龙潭群体种)烘青原料按照六堡工艺制出样品茶,所制出的样品茶均具六堡风味,同一工艺条件下两个品种在感官品质上表现出各自特色的香气品质。云抗 10 号呈现出典型的“陈香”;黑龙潭群体种香气物质丰富,呈现出“陈香、参香”。

通过 HS-SPME-GC-MS 结合 ROAV 技术分析两个品种所制样品茶的香气成分。本研究共检测出 152 种香气化合物,两组茶样香气化合物中相对含量占比最大的三类物质是醇类、酯类和碳氢化合物类,芳樟醇、月桂烯醇、香叶醇、雪松醇、壬醛、癸醛、 β -紫罗兰酮、二氢猕猴桃内酯、反式芳樟醇氧化物(呋喃型)是两个品种含量较高的 9 种物质。此外 β -环柠檬醛、6,10-二甲基-5,9-十一双烯-2-酮、香叶基丙酮、水杨酸甲酯、长叶蒎烯、 β -石竹烯、 β -柏木烯、茶吡咯含量存在明显差异。ROAV 贡献值分析结果表明,对两种带有六堡风味的样品茶具有重要贡献作用是壬醛、雪松醇、癸醛、 α -紫罗兰酮,而芳樟醇、二氢猕猴桃内酯、水杨酸甲酯、2-正戊基呋喃、 α -松油醇、香叶醇等对香气有修饰作用,这些香气成分对六堡茶香型形成具有积极意义。具有传统六堡“陈香”的茶样 Y6,香气成分组成上为醇类、醛类含量较高,壬醛、癸醛、 β -紫罗兰酮高于茶样 H6。茶样 H2 和 H4 参香浓郁,香气成分组成上为烯类化合物含量较高,其中长叶蒎烯^[27]、 β -柏木烯、右旋萜二烯高于 Y 组,研究发现参香型六堡茶^[24]关键贡献香气物质为雪松醇以及烯类化合物。黄林杰等^[28]鉴定的香气成分以酯类和醇类为主,与此不同 Lü等^[29]研究发现碳氢化合物是六堡茶中最丰富的香气成分,而本研究主要成分与前人研究结果有一定差异,可能是原料不同所致。本研究中发现 A-毕橙茄醇、肉豆蔻酸异丙酯、2-乙基-3,5-二甲基吡嗪、3,5-二叔丁基苯酚、苯酚仅在云南品种中有,而在前人研究的广西品种里是没有的,猜测是由于不同的品种和初制工艺造成的。

六堡茶香气成分中的甲氧苯类化合物含量较高^[30],但在本研究中未测出甲氧苯化合物较少,具体研究有待研究,猜测与原料和发酵有关。相比用以制作传统六堡茶的苍梧群体种、龙脊大叶种等品种原料,本研究样品的烘青原料感官理化品质都接近广西品种,其香气特征多为陈醇,说明云南品种烘青原料同样可以适制六堡茶。虽然两个品种的出堆样挥发性香气组分种类和含量基本一致,但云抗 10 号出堆样 Y6 的关键性香气中含有萘,萘在感官上呈现刺鼻的焦油味^[31],而且黑龙潭群体种的关键香气成分种类和含量高于云抗 10 号,在感官审评上黑龙潭出堆样 H6 的得分最高为 89.5 分,因此黑龙潭群体种相较于云抗 10 号更适合做六堡茶。

两个云南品种烘青渥堆发酵茶叶,其香气成分及含量具有一定差异,在相同的加工工艺条件下,品种原料、微生物种类、土壤及采摘季节等的差异也可能造成它们在香气及香型上的差异,但从香气成分指标来看,我们认为两个品种都是适合制作六堡茶的。目前,发酵六堡茶绝对大多数都是采用广西当地品种,云南品种发酵六堡茶研究的不多,但用云南品种发酵六堡茶可以拓宽云南大叶种烘青的适制范围,根据品种的特点进行优化调控,开发具有六堡茶风味特色的优质产品。本研究为云南品种发酵出具有六堡风味优质茶产品提供了一定的技术数据,也筛选出了可能的关键香气成分,但还需要深入研究云抗 10 号和黑龙潭群体种这两个品种香气差异形成的机制机理,以期六堡风味特色茶产品香气品质的控制和六堡茶香型定向加工技术的提高提供参考依据。

© The Author(s) 2024. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

参考文献

- [1] 梁燕妮,黄银霞,魏诗琴,等.紫芽六堡茶转录组 SSR 位点序列分析[J].江苏农业科学,2022,50(3):42-48. [LIANG Y N, HUANG Y X, WEI S Q, et al. Sequence analysis of SSR sites in the transcriptome of Ziya Liupao tea[J]. Jiangsu Agricultural Sciences, 2022, 50(3): 42-48.]
- [2] 许皓,肖虹菲,林家威,等.现代工艺六堡茶渥堆过程中茶汤色泽及主要滋味品质成分动态变化[J/OL].食品与发酵工业,1-14 [2024-03-18]. <https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.036389>. [XU H, XIAO H F, LIN J W, et al. Dynamic changes of color and main taste quality components of tea soup during the process of Liupao tea pile in modern technology[J/OL]. Food and Fermentation Industry, 1-14 [2024-03-18]. <https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.036389>.]
- [3] 王近近,滑金杰,江用文,等.云南大叶种茶鲜叶原料的物化特性比较[J].食品研究与开发,2022,43(22):58-70. [WANG J J, HUA J J, JIANG Y W, et al. Comparison of physical and chemical characteristics of fresh leaf raw materials of large-leaf tea in Yunnan[J]. Food Research and Development, 2022, 43(22): 58-

- 70.]
- [4] 王小虎,王睿,叶靖平,等.‘凌云白毫茶’制茶的红外光谱差异分析[J].茶叶通讯,2022,49(3):336-341. [WANG X H, WANG R, YE J P, et al. Infrared spectrum difference analysis of ‘Lingyun-Baihao tea’[J]. Tea Communications, 2022, 49(3): 336-341.]
- [5] 叶靖平,贺汤强,姜明国.凌云白毫茶树品种为原料制作六堡茶(黑茶)工艺[J].中国茶叶,2010,32(8):22-23.
- [6] 马婉君,马士成,刘春梅,等.六堡茶的化学成分及生物活性研究进展[J].茶叶科学,2020,40(3):289-304. [MA W J, MA S C, LIU C M, et al. Research progress on chemical composition and biological activity of Liupao tea[J]. Journal of Tea Science, 2020, 40(3): 289-304.]
- [7] 杨麦.六堡茶冷发酵工艺:起源、衍化与影响(三)[J].广西职业技术学院学报,2021,14(2):8-15. [YANG M. Cold fermentation technology of liubao tea: origin, evolution, and influence (III) [J]. Journal of Guangxi Vocational and Technical College, 2021, 14(2): 8-15.]
- [8] 王梦琪,朱荫,张悦,等.茶叶挥发性成分中关键呈香成分研究进展[J].食品科学,2019,40(23):341-349. [WANG M Q, ZHU Y, ZHANG Y, et al. Research progress on key aromatic components in volatile components of tea[J]. Food Science, 2019, 40(23): 341-349.]
- [9] 黎敏,鹿月兰,杨春,等.不同工艺六堡茶化学成分分析[J].安徽农业科学,2021,49(2):193-195,200. [LI M, PANG Y L, YANG C, et al. Chemical composition analysis of Liubao tea from different processes[J]. Anhui Agricultural Science, 2021, 49(2): 193-195,200.]
- [10] 刘泽森,邓庆森,何志强,等.槟榔香六堡茶的特征香气成分研究[J].农业研究与应用,2016(3):36-42. [LIU Z S, DENG Q S, HE Z Q, et al. Study on the characteristic aroma components of betel nut flavored Liubao tea[J]. Agricultural Research and Application, 2016(3): 36-42.]
- [11] 石荣强,温立香,曾玉凤,等.六堡茶品质研究进展[J].中国茶叶加工,2020(2):43-47. [SHI R Q, WEN L X, ZENG Y F, et al. Research progress on the quality of Liubao tea[J]. China Tea Processing, 2020(2): 43-47.]
- [12] 邓倩,何新华,鹿月兰,等.六堡茶加工技术研究进展[J].南方园艺,2023,34(1):67-73. [DENG Q, HE X H, PANG Y L, et al. Research progress of Liupao tea processing technology[J]. Southern Horticulture, 2023, 34(1): 67-73.]
- [13] 国家质量监督检验检疫总局,国家标准化管理委员会. GB/T 23776-2018 茶叶感官审评方法[S].北京:中国标准出版社,2018. [General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People’s Republic of China Standardization Administration. GB/T 23776-2018 Sensory evaluation method of tea[S]. Beijing: Standards Press of China, 2018.]
- [14] 国家质量监督检验检疫总局,国家标准化管理委员会. GB/T 32719.4-2016 黑茶[S].北京:中国标准出版社,2016. [General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People’s Republic of China Standardization Administration. GB/T 32719.4-2016 Dark tea[S]. Beijing: Standards Press of China, 2016.]
- [15] FENG M M, DAI Z T, YIN Z S, et al. The volatile flavor compounds of Shanghai smoked fish as a special delicacy[J]. J Food Biochem, 2020, 45(1): 13553.
- [16] OWUOR O P, OBANDA M, NYIRENDA E H, et al. Influence of region of production on clonal black tea chemical characteristics[J]. Food Chemistry, 2007, 108(1): 263-271.
- [17] 念波,焦文文,和明珠,等.花果香与陈香型普洱茶生化成分与香气物质的比较[J].现代食品科技,2020,36(2):241-248. [NIAN B, JIAO W W, HE M Z, et al. Comparison of biochemical components and aroma substances between flower fruit fragrant and Chen Fragrant Pu’er tea[J]. Modern Food Technology, 2020, 36(2): 241-248.]
- [18] 陈保,蒲泓君,刀仕强,等.普洱茶渥堆发酵过程中金属元素的变化研究[J].食品工业科技,2016,37(4):246-249,258. [CHEN B, PU H J, DAO S Q, et al. Study on the changes of metal elements during the fermentation process of Pu-erh tea pile[J]. Food Industry Technology, 2016, 37(4): 246-249, 258.]
- [19] 张曦,刘玲,童华荣.普洱茶生茶挥发性成分分析[J].西南农业学报,2014,27(1):94-98. [ZHANG X, LIU L, TONG H R, et al. Analysis of volatile components of Pu-erh tea[J]. Southwest China J Agric Sci, 2014, 27(1): 94-98.]
- [20] KANG S, YAN H, ZHU Y, et al. Identification and quantification of key odorants in the world’s four most famous black teas[J]. Food Research International, 2019: 12173-12183.
- [21] 张灵枝,王登良,陈维信,等.不同贮藏时间的普洱茶香气成分分析[J].园艺学报,2007,34(2):504-506. [ZHANG L Z, WANG D L, CHEN W X, et al. Determination of volatiles of Pu’er tea stored for different lengths time[J]. Acta Horti Sin, 2007, 34(2): 504-506.]
- [22] 黄涛,唐晓波,罗凡,等.LED光照萎凋对三花1951白茶香气的影响[J].江苏农业科学,2022,50(4):148-155. [HUANG F, TANG X B, LUO F, et al. Effects of different LED lights during withering process on the aroma quality of Sanhua 1951 white tea[J]. 江苏农业科学, 2022, 50(4): 148-155.]
- [23] 陈文品,陈平韬,杨洪元,等.六堡茶感官理化品质及挥发性香气分析研究[C]//茶叶科技创新与产业发展学术研讨会论文集,2009:312-318. [CHEN W P, CHEN P T, YANG H Y, et al. Analysis of sensory physicochemical quality and volatile aroma of Liupao tea[C]// Proceedings of the Symposium on Tea Science and Technology Innovation and Industrial Development, 2009: 312-318.]
- [24] 梁剑锋,李亚,宾月景,等.HS-SBSE-GC/MS结合ROAV法分析六堡茶关键香气成分[J].食品研究与开发,2023,44(2):156-161. [LIANG J F, LI Y, BIN Y J, et al. Analysis of key aroma components of Liu Pao tea by HS-SBSE-GC/MS combined with ROAV[J]. Food Research and Development, 2023, 44(2): 156-161.]
- [25] 张珍珍,杨远帆,孙浩,等.3种清香型铁观音挥发性成分及香味特征[J].集美大学学报(自然科学版),2016,21(3):175-183. [ZHANG Z Z, YANG Y F, SUN H, et al. Volatile components and fragrance characteristics of three kinds of fragrant iron Tie Guanyin[J]. Journal of Jimei University (Natural Science Edition), 2016, 21(3): 175-183.]
- [26] 里奥·范海默特.化合物嗅觉阈值汇编[M].上海:科学出版社,2018:77-327. [LEO V. Compilations of flavour threshold values in water and other media[M]. Shanghai: Science Press, 2018: 77-327.]
- [27] KIM S, BAE S Y, LEE DONG S. Characterization of scents

from *Juniperus chinensis* by headspace in-needle micro extraction using graphene oxide-polyaniline nanocomposite coated wire followed by gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Talanta*, 2022, 245: 123463.

[28] 黄林杰, 罗达龙, 钟家良. 六堡茶中槟榔香气主要成分的研究[J]. 农业与技术, 2018, 38(8): 12-14. [HUANG L J, LUO D L, ZHONG J L, et al. Study on the main components of betel nut aroma in Liubao tea[J]. *Agriculture and Technology*, 2018, 38(8): 12-14.]

[29] LÜ H P, ZHONG O S, LIN Z, et al. Aroma characterization of Pu-erh tea using H6adspaC6-solidphase micro extraction combined with GC-MS and GC-olfactometry[J]. *Food Chemistry*, 2012,

130(4): 1074-1081.

[30] 李建勋, 杜丽平, 王超, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用法分析黑茶香气成分[J]. 食品科学, 2014, 35(2): 191-195.

[LI J X, DU L P, WANG C, et al. Analysis of aroma components of black tea by headspace solid phase micro extraction-gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Food Science*, 2014, 35(2): 191-195.]

[31] 王梦琪. 基于 SBSE-GC-MS 的“清香”绿茶挥发性成分及其关键呈香成分研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2020. [WANG M Q. Study on volatiles and key aroma compounds of "Fresh Scent" green tea based on SBSE-GC-MS[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2020.]